

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

German Patent Disclosure

DE 19502086 A1

Proceedings designations: 19502086.3

Date of application: January 24, 1995

Date of disclosure: July 25, 1996

Applicant: Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

Inventors:

Hovestadt, Wieland, Dr., 47802 Kreteld, DE;

Ruttmann, Gerhard, 51399 Burscheid, DE;

Rettig, Rainer, Dr., 51515 Kürten, DE

Bonding Mixture and its Use

A bonding mixture for the manufacture of solvent-free, hard coatings consisting essentially out of a) a polyisocyanate component with a NCO content of 10 to 35% by weight, consisting of at least one organic polyisocyanate and b) a hydroxy functional, solvent-free polyacrylate component with a hydroxy-group content of 10.1 to 20% by weight and a viscosity at 23°C of 200 to 20000 mPa·s and the use of the bonding mixture in solvent-free two-component polyurethane coating and casting materials.

Description

The invention concerns a new bonding mixture suitable for the manufacture of solvent-free coatings prepared from a polyisocyanate component and a special hydroxy functional polyacrylate component, as well as the use of the bonding mixture in solvent-free coatings and casting materials.

Two-component polyurethane coating materials, based on of lacquer polyisocyanates and hydroxy functional polyacrylates, have long been well-known (compare e.g. Glasurit Handbook: paints and colors, 11th edition, page 66 ff, Curt R. Vincentz publisher; Hanover 1984). They exhibit outstanding light, weathering and chemical stability and therefore outperform two-component polyurethane paints based on polyethers or polyesters.

On an ecological basis, the solvent emission in the use of coating materials is preferably kept low. For this reason in recent years, high solids systems were developed which, in the ideal case, should be solvent free.

Light-resistant, hard, solvent-free two-component polyurethane coating materials and casting materials based on aliphatic polyisocyanates and polyetherpolyols and polyesterpolyols have become used especially in the areas of floor, balcony and roof coatings. These coatings show

shortcomings in weathering and chemical resistance. Disadvantageous is also the relatively high hydrophilicity and thus the relatively high water uptake of the polyols during storage, processing and hardening. Especially, water absorbed out the atmosphere reacts with the polyisocyanates with the formation CO_2 to produce polyurea, so that, without costly procedures (e.g. drying of the polyols before the processing by a vacuum treatment or the addition of water-absorbing substances to the bonding mixtures), bubble-free film surfaces are not produced.

In EP-A-0580054 low-viscous, solvent-free, ester-modified polyacrylate resins are described, that according to the general description have an OH content of 2 to 10% by weight and a viscosity of 250 to 80000 mPa·s at 23°C. The compounds are produced by polymerization of the monomers produced in a mixture of lactones and polyfunctional alcohols. The specifically described polyhydroxyl compounds show less than 6% by weight of reactive OH. These bonding combinations made from polyacrylate polyol and aliphatic polyisocyanates, indeed, allow the manufacture of coatings which, in comparison with coatings based on polyesters or polyetherpolyols, show improved hydrolysis, weathering and chemical stabilities; but the hardness of the coatings obtained is often not adequate relative to the demands of the building industry.

It was, therefore, the underlying goal of this invention to create new suitable bonding mixtures that allow the manufacture of solvent-free, hard coatings from reactive coating materials that do not show the disadvantages involved in the state of the technology.

This goal could be met with the premanufacture of the following, closely described invented bonding mixtures. The invented solutions of this goal must be viewed as surprising, because it could not have been expected that the resulting polyacrylate-polyol, in spite of their high content of OH-groups that often lead to blowing and poor hardening of the often thick-layer coatings and casting materials, would display the required hydrophobicity. Rather, it should have been expected from the reaction between isocyanate groups and moisture with carbon dioxide production and thus the resultant high bubble formation.

The object of the invention is a bonding material mixture for to the manufacture of solvent-free, hard coatings, existing essentially out of -

- a) a polyisocyanate component with a NCO content of 10 to 35% by weight, consisting of at least to one organic polyisocyanate and
- b) a hydroxy functional, solvent-free polyacrylate component

in amounts corresponding to a NCO/OH equivalent ratio of 0.5:1 to 2.0:1, thereby characterized that the polyacrylate component b) has a hydroxy group content of 10.1 to 20% by weight and a viscosity of 200 to 20000 mPa·s at 23°C.

The object of the invention is also the use of this bonding mixture in solvent-free two-component polyurethane coating and casting materials.

The polyisocyanate component a), appropriate to this invention, displays an over 2, preferably 2.5 to 6 and most preferred 2.8 to 4, average reactive NCO-functionality, a NCO-content of 10 to 35, preferably 15 to 25% by weight and a content of distillable diisocyanates of under 0.7, to most preferably under 0.5% by weight. The component a) is a lacquer polyisocyanate consisting of at least one biuret; urethane, allophanate, isocyanurate and/or uretdione (?) group containing preferably aliphatic and/or cyclo-aliphatic bound isocyanate groups. The manufacture of such lacquer polyisocyanates is done through the well-known modification of simple organic diisocyanates, as described, for example, in DE-OS 1595273, DE-OS 3700209 and DE-OS 3900053 or in EP-A-0330966, EP-A-0259233, EP-A-0371177, EP-A-0496208, EP-A-0524501 as well as US-PS 4358 171.

Suitable diisocyanates for the manufacture of lacquer polyisocyanates are, for example, 1,4-diisocyanatobutane, 1,6-diisocyanatohexane (HDI), 1,5-diisocyanato-2,2-dimethylpentane, 2,2,4- as well as 2,4,4-trimethyl-1,6-diisocyanato-hexane, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane (IPDI) 1-isocyanato-1-methyl-4-(3)-isocyanatomethyl-cyclohexane, 1,3-diisocyanato-6-methylcyclohexane, bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methane, 1,10-diisocyanatodecane, 1,12-diisocyanatododecane, cyclohexane-1,3- and -1,4-diisocyanate, or mixtures thereof. Preferentially lacquer polyisocyanates are those based on HDI or IPDI or mixtures of HDI and IPDI.

The polyol component b) shows, at 23°C a hydroxy group content of 10.1 to 20, preferentially 11 to 17.5 and most preferentially 11 to 15% by weight, and a viscosity at 23°C of 200 to 20000, preferably of 1000 to 10000 mPa.s. Most preferentially, component b) is a polyacrylate polyol, which is produced by the radical polymerization of -

b1) 100 parts by weight of a mixture of olefinic unsaturated monomers, which contain at least 5% by weight of alcoholic hydroxy groups containing monomer,

in presence of -

b2) 20 to 200 parts by weight of an alcohol component consisting of at least one multifunctional alcohol with a molecular weight in the region of 62 to 1000,

if necessary, used together with -

b3) 0 to 100 parts by weight of cyclic compounds, which could react in the presence of compounds exhibiting alcoholic hydroxy groups as starters, in the sense of a ring-opening polymerization reaction.

The monomer b1) consists of mixtures especially of simple olefinic unsaturated compounds of the molecular weight region of 53 to 400, preferably 80 to 200, to which belong, for example, alkyl or cycloalkyl esters of acrylic acid or methacrylic acid with 1 to 18, preferably 1 to 8, carbon atoms in the alkyl as well as the cycloalkyl group, for example methyl, ethyl-, n-propyl, n-butyl; isopropyl-, iso-butyl, t-butyl, the isomeric pentyl, hexyl, octyl, dodecyl, hexadecyl, or octadecyl esters of the named acids, acetoacetoxyethyl methacrylate, acrylonitrile, vinyl ethers, methacrylonitrile, vinyl acetate, styrene or vinyl toluene and hydroxyalkyl ester of α -unsaturated carboxylic acids, especially of acrylic acid or methacrylic acid with 2 to 12, to preferably 2 to 6, carbon atoms in the hydroxyalkyl group, such as 2-hydroxyethyl acrylate, the isomers of hydroxypropyl acrylates obtained by adding 1 mol propylene oxide onto 1 mol of acrylic acid, 2-, 3- and 4-hydroxybutyl acrylate, the isomeric hydroxyhexyl acrylate and the methacrylates that correspond to these acrylates. Also suitable are the hydroxy functional monomers that have been modified with ethylene, propylene and/or butylene oxide as well as chain extended to a maximum molecular weight of 376. Furthermore, suitable are carboxyl-group containing, unsaturated monomers such as, for example, acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, crotonic acid, half ester of maleic and fumaric acids as well as their mixtures or mixtures with other monomers.

Concerning the total of the mixture of olefinic unsaturated monomers b1), the reactive monomer containing the alcoholic hydroxy groups is used in the quantity of at least 5% by weight, preferentially at least 15% by weight, most preferentially at least 30% by weight.

The alcohol component b2) consists, of at least one multifunctional alcohol of the molecular weight region of 62 to 1000, preferably 62 to 286. Names as brought into play, are ethylene glycol, diethyleneglycol, triethyleneglycol, 1,2-propanediol, tripropyleneglycol, 1,3-propanediol, 2-methylpropanediol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 1,6-hexanediol, 2,5-hexanediol, 2-ethyl-2-methyl-1,3-propanediol, 3,3-dimethyl-1,2-butanediol, 2-methyl-2,4-pentanediol, 2,2-diethyl-1,3-propanediol, octanediol, 2-ethyl-1,3-hexanediol, decanediol, dodecanediol, hexanadecanediol, octadecanediol, cyclohexanediol, glycerin, 1,1,1-tris(hydroxymethyl)-propane, 1,2,6-hexanetriol or mixtures thereof. Preferred are diols or mixtures of diols, which are fluid at room-temperature and have a boiling-point above the polymerization temperature, such as 1,3-butanediol or 2-ethyl-1,3-hexanediol, most preferentially is 2-ethyl-1,3-hexanediol or mixtures of this diol. Also suitable as component b2), are ether group containing, multifunctional alcohols of the above named molecular weight region, that available through alkoxylation of ether-group free, multi functional alcohols, for example the known type available by the use of ethylene oxide and/or propylene oxide in the well-known way.

If may be necessary for the manufacture of the hydroxy-functional component b) to use also cyclic compound b3) which involve any compounds of the molecular weight-region 72 to 439, in the presence of alcoholic hydroxy-groups that can react as starters in the sense of a ring-opening polymerization. Examples of such compounds are lactones, such as γ -propiolactone,

-butyrolactone, γ -butyrolactone, γ -valerolactone, pivalolactone, ϵ -caprolactone and substituted lactones, such as methyl, ethyl, propyl, dodecyl- ϵ -caprolactone, dialkyl lactones, trialkyl lactones, cyclohexyl- ϵ -caprolactone, phenyl- ϵ -caprolactone, methoxy- ϵ -caprolactone, ethoxy- ϵ -caprolactone, also cyclic carbonates, such as ethylene carbonate, propylene carbonate, neopentylglycol carbonate and epoxides, such as 2-ethylhexylglycidylether, phenylglycidylether, glycidyl esters of versatic acid or any mixtures of such cyclic compounds. Preferentially used are lactones, most preferentially is ϵ -caprolactone.

With the manufacture of the polyacrylate component b) the innovative bonding mixture involves the components b1), b2) and if necessary b3) used in a such a quantity ratio within the already aforementioned areas so that the OH-content of the resultant polyacrylate-polyol agrees with the implementations already made above. Preferably, for 100 parts by weight of the component b1), 40 to 140 parts by weight of component b2) and 0 to 60, most preferable 10 to 60 parts by weight of component b3) are used.

The manufacture of the polyacrylate-component b) of the invented bonding mixture is accomplished through the widely used, well-known radical polymerization process, described, for example, in the EP-A 0580054. In general, at least 50% by weight of the component b2) and/or, if necessary, at least 50% by weight of component b3) is put into the polymerization tank and heated to the reaction temperature of +80 to +220°C, preferably to +120 to +190°C. The monomer mixture b1), and if necessary more parts of the components b2) and b3), is added and a polymerization initiator is metered in. After the final addition, the reaction temperature is maintained with stirring until the end of the reaction.

Examples of polymerization initiators are dibenzoylperoxide, di-tert-butyl-peroxide, dilaurylperoxide, dicumylperoxide, didecanoylperoxide, tert-butyl-peroxy-2-ethylhexanoate or butylperoxybenzoate as well as azo-compounds, e.g. 2,2'-azobis-(2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobis-(isobutyronitrile), 2,2'-azobis-(2,3-dimethyl-butyronitrile), 1,1'-azobis(1-cyclohexanenitrile).

With the manufacture of the polyacrylate component b), the invented bonding mixture can, if necessary, be used with substances that regulate the molecular weight such as n-dodecylmercaptan, tert-dodecylmercaptan or such, in quantities of up to 10% by weight of the total weight of the reaction mixture.

Often, catalysts are also used for the ring-opening polymerization reaction of the components b3) in quantities of up to 0.8% by weight, based on the total weight of the reaction additives. Suitable for this purpose are, for example, Lewis acids or organometallic compounds such as, for example, boron trifluoride etherate, tetrabutyl titanate, zinc chloride, zinc acetate, tin dioctoate, dibutyl tin oxide and mixtures of them.

The nature and the weight ratios of the components b1), b2) and, if necessary, b3), the

quantity of the polymerization initiator and the polymerization temperature are chosen within the framework of the already above mentioned procedure so that the viscosity of the polyacrylate component b) agrees with the above data. All viscosity data here, above, and below in relationship to component b) are determined at 23°C in accordance with DIN 53019 on a Contraves Rotational Viscosimeter.

In addition, there are still other hydroxy group containing bonding component c), for example, the well-known polyester, polycarbonate, or polyether resins known from lacquer technology that can be used in the invented bonding mixtures beside the essential invention polyacrylate-component b). Also polyacrylate-polyol, which doesn't agree with the definition of the essential invention component b) can be used as an additional polyhydroxyl component c) or used as a part of such an additional component c). As is obvious from the statement "existing essentially from" the invented bonding mixture contains up to 50% by weight of the polyhydroxyl compounds c), altogether, based on the total weight of the components b) and c). Preferably, no more than this of such polyhydroxyl compounds c) are present in the invented bonding mixtures.

For the manufacture of the invented coating medium, the components a) and b) and if necessary c) are mixed together in such quantity ratios that the NCO/OH equivalent ratio agrees with 0.5 :1 to 2.0 :1, preferably 0.8 :1 to 1.5 :1. Before, while or simultaneously with this mixing together of the individual components a), b), and if necessary c), the usual aids and additives of the coating technology can be mixed in, if necessary. To this belong processing aids, for example, e.g. cellulose ester or oligomeric alkyl-acrylate bases, pigments and fillers, viscosity control additives such as bentonite and silicates, matting materials, as for example, silica, aluminum silicate and high molecular weight waxes or catalysts for the crosslinking reaction, as for example dibutyl tin oxide or dimethylbenzyl amine.

The coating and casting materials made from the invented bonding mixtures with aids and additives that are examples of the named kind, were invented to be used, especially as solvent-free, weather-stable, yellowing-resistant, hard coatings for use in the building sector, especially for balconies, roofs, and floor coatings.

The following examples should explain more exactly the invention, without them though being restricting. All data in "%" are based on weight.

Examples

Lacquer Polyisocyanates Used

A: Lacquer polyisocyanate containing isocyanate groups on the basis of 1,6-diisocyanatohexane with a NCO-content of 21.8% and a viscosity of 3250 mPa·s (23°C, (Desmodur N3300 from Bayer AG, Leverkusen).

B: Lacquer polyisocyanate containing biuret groups based on 1,6-diisocyanatohexane with a NCO-content of 23.0% and a viscosity of 2750 mPa·s (23°C (Desmodur N3200 from Bayer AG, Leverkusen)

Examples 1-7

General operating procedure for the manufacture of the polyacrylate-polyol (examples 1-7) summarized in the following table.

The components from part I is heated, in a reaction vessel under stirring, to the polymerization temperature. During 3 hours, part II and during 3.5 hours, in parallel also part III are continuously metered in. After 3 hours more at the same temperature, the product is cooled to room temperature. The composition of the parts I to III and the polymerization temperature, as well as the OH-content and the viscosity the products are given in following table.

	Example	1	2	3	4	5	6	7 ¹⁾
Part I	2-Ethyl-1,3-hexanediol (g.) Neopentyl glycol 1,3-butanediol ε-Caprolactone							
Part II	Methyl methacrylate n-Butyl methacrylate 2-Ethylhexyl acrylate n-Butyl acrylate Styrene 2-Hydroxyethyl methacrylate Hydroxypropyl methacrylate ²⁾							
Part III	Di-tert-butyl peroxide Polymerization temperature OH-content Viscosity (23°C)							

(1) Non-invention comparison example prepared according to EP-A 0580054, example 9

(2) Reaction product of 1 mol propylenoxide on 1 mol methacrylic acid.

Examples 8-13

General operating procedure for the manufacture of the bonding mixtures and their use. The compositions and the final Shore-D hardness are given in the following table.

The lacquer polyisocyanate and the polyacrylate-polyol are blended with 0.1% by weight of dibutyl tin oxide and homogeneously mixed. The bonding mixture is applied at a layer thickness of 5 mm on a metal test sheet.

The final Shore-D hardness was determined after 3 days at 50°C or after 14 days at room temperature. The coatings show very good light, weathering and hydrolysis resistance.

	Example 8	9	10	11	12	13
Lacquer polyisocyanate a)						
Amount						
Polyacrylate-polyol b)						
Amount						
NCO/OH equivalent ratio						
Final Shore-D hardness						

Example 14 (non-invention)

65 g the lacquer polyisocyanate A and 100 g of the polyacrylate-polyol from example 7 (NCO/OH equivalent ratio: 1:1) were blended with 0.16 g dibutyl tin oxide and the components homogeneously mixed. The bonding-mixture was applied at a layer thickness of 5 mm onto a metal test sheet.

After 14 days at room temperature, the coating shows only an adequate hydrolysis resistance and a final Shore-D hardness of 22.

Patent Claims

1. Bonding mixture for the manufacture of solvent-free, hard coatings, consisting essentially of

a) a polyisocyanate component with a NCO-content of 10 to 35% by weight, consisting of at least one organic polyisocyanate and

b) a hydroxy-functional, solvent-free polyacrylate component

in amounts corresponding to a NCO/OR equivalent ratio of 0.5:1 to 2.0:1, thereby characterized that the polyacrylate component b) has a hydroxy group content of 10.1 to 20% by weight and a viscosity at 23°C of 200 to 20000 mPa.s.

2 Bonding mixture in accordance with claim 1, thereby characterized that the solvent-free polyisocyanate component a) exhibits an average NCO-functionality of 2.5 to 6 and a polyisocyanate or a mixture of several of such polyisocyanates consisting of at least one

biuret, urethane, alophanate, isocyanurate and/or uretdione group, as well as (cyclo)aliphatic bonded to an isocyanate group.

3. Bonding mixture in accordance with claims 1 and 2, thereby characterized that the solvent-free polyacrylate component b) has a hydroxy group content of more than 11.0 to 17.5% by weight and a viscosity at 23°C of 1000 to 10000 mPa·s.

4. Bonding mixture in accordance with claims 1 to 3, thereby characterized that the component b) consists of at least one polyacrylate resin, which is produced by the radical polymerization of -

b1) 100 parts by weight of a mixture of olefinic unsaturated monomers, which contains at least 5% by weight monomer containing alcoholic hydroxy groups,

in presence of

b2) 20 to 200 parts by weight of an alcohol component, consisting of at least one multi functional alcohol of the molecular weight region 62 to 1000,

if necessary, used together with

b3) 0 to 100 parts by weight of cyclic compounds that can react in the presence of compounds containing alcoholic hydroxy groups as starters in the sense of a ring-opening polymerization reaction.

5. Bonding mixture in accordance with claim 4, thereby characterized that the alcohol component b2) contains a prepared diol or a diol-mixture that is fluid at room temperature and exhibits a boiling point above the polymerization temperature.

6. Bonding-mixture in accordance with claims 4 and 5, thereby characterized that the alcohol component b2) consists of at least 65% by weight of 2-ethyl-1,3-hexandiol.

7. Application of the bonding mixtures in accordance with claims 1 to 6, in solvent-free two-component polyurethane coating and casting materials.

Translated from the German by
Dr. Max Roha

October 14, 1996

⑮ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift

⑩ DE 195 02 086 A 1

⑥ Int. Cl.:

C 09 D 175/04

C 08 G 18/62

C 08 G 18/63

// C 08 G 18/79, 18/75,

63/08, 64/18, 65/26,

E 04 F 15/12, E 04 B

1/62

⑳ Aktenzeichen: 195 02 086.3

㉑ Anmeldetag: 24. 1. 95

㉒ Offenlegungstag: 25. 7. 96

DE 195 02 086 A 1

㉓ Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉔ Erfinder:

Hovestadt, Wieland, Dr., 47802 Krefeld, DE;

Ruttmann, Gerhard, 51399 Burscheid, DE; Rettig,

Rainer, Dr., 51515 Kürten, DE

⑤4 Bindemittelgemisch und seine Verwendung

⑤7 Ein Bindemittelgemisch zur Herstellung von lösungsmittelfreien, harten Beschichtungen, bestehend im wesentlichen aus a) einer Polyisocyanat-Komponente mit einem NCO-Gehalt von 10 bis 35 Gew.-%, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat und b) einer hydroxyfunktionalen, lösungsmittelfreien Polyacrylatkomponente mit einem Hydroxygruppengehalt von 10,1 bis 20 Gew.-% und einer Viskosität von 23°C von 200 bis 20000 mPa·s und die Verwendung des Bindemittelgemischs in lösungsmittelfreien Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungs- und Verfüßmassen.

DE 195 02 086 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein neues, zur Herstellung von lösemittelfreien Beschichtungen geeignetes Bindemittelgemisch aus einer Polyisocyanatkomponente und einer speziellen, hydroxyfunktionellen Polyacrylatkomponente, sowie die Verwendung des Bindemittelgemisches in lösemittelfreien Beschichtungs- und Vergußmassen.

Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittel, auf Basis von Lackpolyisocyanaten und hydroxyfunktionellen Polyacrylaten sind seit langem bekannt (vgl. z. B. Glasurit-Handbuch, Lacke und Farben, 11. Auflage, Seite 66 ff., Curt R. Vincentz Verlag, Hannover 1984). Sie zeichnen sich durch ihre hervorragende Licht-, Witterungs- und Chemikalienbeständigkeit aus und übertreffen hierbei Zweikomponenten-Polyurethanlacke auf Polyether- oder Polyesterbasis.

Aus ökologischen Gründen sollte die Lösungsmittlemission bei der Applikation von Beschichtungsmitteln möglichst gering gehalten werden. Aus diesem Grund wurden in letzter Zeit viele festkörperreiche Systeme entwickelt, die im Idealfall jedoch lösungsmittelfrei sein sollten.

Lichtbeständige, harte, lösemittelfreie Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittel und Vergußmassen auf Basis von aliphatischen Polyisocyanaten und Polyether- und Polyesterpolyolen werden vor allem im Bereich der Fußboden-, Balkon- und Dachbeschichtungen eingesetzt. Diese Beschichtungen zeigen Mängel in der Witterungs- und Chemikalienbeständigkeit. Nachteilig ist auch die relativ hohe Hydrophilie und damit die relativ hohe Wasseraufnahme der Polyole während deren Lagerung, Verarbeitung und Aushärtung. Das insbesondere aus der Atmosphäre absorbierte Wasser reagiert mit Polyisocyanaten unter CO_2 -Bildung zu Polyharnstoff, so daß ohne aufwendige Maßnahmen (z. B. Trocknung der Polyole vor deren Verarbeitung durch eine Vakuumbehandlung oder Zugabe von wasserabsorbierenden Substanzen zu den Bindemittelgemischen) keine blasenfreien Filmoberflächen entstehen.

In der EP-A-0 580 054 werden niedrigviskose, lösungsmittelfreie, estermodifizierte Polyacrylatharze beschrieben, die laut allgemeiner Beschreibung einen OH-Gehalt von 2 bis 10 Gew.-% und bei 23°C eine Viskosität von 250 bis 80 000 mPas aufweisen. Die Verbindungen werden durch Polymerisation der Monomeren in einem Gemisch aus Lactonen und mehrwertigen Alkoholen hergestellt. Die konkret beschriebenen Polyhydroxyverbindungen weisen einen unter 6 Gew.-% liegenden OH-Gehalt auf. Die diese Polyacrylatpolyole und aliphatische Polyisocyanate enthaltenden Bindemittelkombinationen gestatten zwar die Herstellung von Beschichtungen, die im Vergleich zu entsprechenden Beschichtungen auf Basis von Polyester- oder Polyetherpolyolen eine verbesserte Verseifungs-, Witterungs- und Chemikalienbeständigkeit aufweisen, die Härte der erhaltenen Beschichtungen genügt jedoch oftmals nicht den diesbezüglichen Forderungen der Bauindustrie.

Es war daher die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, neue Bindemittelgemische zur Verfügung zu stellen, die die Herstellung von lösungsmittelfreien, zu harten Beschichtungen ausreagierenden Beschichtungsmitteln gestatten, die nicht mit den aufgezeigten Nachteilen des Standes der Technik behaftet sind.

Diese Aufgabe konnte mit der Bereitstellung der nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Bindemittelgemische gelöst werden. Die erfindungsgemäß aufgefundenen Lösungen der genannten Aufgabe muß als überraschend angesehen werden, weil nicht erwartet werden konnte, daß die eingesetzten Polyacrylatpolyole trotz ihres hohen Gehalts an OH-Gruppen die zur blasenarmen Aushärtung der oftmals dickschichtigen Beschichtungs- und Vergußmassen erforderliche Hydrophobie aufweisen würden. Es mußte vielmehr aufgrund einer Reaktion zwischen Isocyanatgruppen und Feuchtigkeit mit einer Kohlendioxidentwicklung und damit verbundenen verstärkten Blasenbildung gerechnet werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Bindemittelgemisch zur Herstellung von lösemittelfreien, harten Beschichtungen, bestehend im wesentlichen aus

- a) einer Polyisocyanat-Komponente mit einem NCO-Gehalt von 10 bis 35 Gew.-%, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat und
- b) einer hydroxyfunktionellen, lösungsmittelfreien Polyacrylatkomponente

in, einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 0,5 : 1 bis 2,0 : 1 entsprechenden Mengen, - dadurch gekennzeichnet, daß die Polyacrylatkomponente b) einen Hydroxylgruppengehalt von 10,1 bis 20 Gew.-% und eine Viskosität bei 23°C von 200 bis 20 000 mPas besitzt.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieses Bindemittelgemisches in lösemittelfreien Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungs- und Vergußmassen.

Die erfindungsgemäße Polyisocyanatkomponente a) weist eine über 2, vorzugsweise bei 2,5 bis 6 und insbesondere bei 2,8 bis 4, liegende mittlere NCO-Funktionalität, einen NCO-Gehalt von 10 bis 35, vorzugsweise 15 bis 25, Gew.-% und einen Gehalt an destillierbaren Diisocyanaten von unter 0,7, vorzugsweise unter 0,5, Gew.-% auf. Die Komponente a) besteht aus mindestens einen Biuret-, Urethan-, Allophanat-, Isocyanurat- und/oder Uretidiongruppen aufweisenden Lackpolyisocyanat mit vorzugsweise aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen. Die Herstellung derartiger Lackpolyisocyanate erfolgt durch an sich bekannte Modifizierung von einfachen organischen Diisocyanaten, wie sie beispielsweise in DE-OS 15 95 273, DE-OS 37 00 209 und DE-OS 39 00 053 oder in EP-A-0 330 966, EP-A-0 259 233, EP-A-0 377 177, EP-A-0 496 208, EP-A-0 524 501 bzw. US-PS 4 358 171 beschrieben ist.

Geeignete Diisocyanate zur Herstellung von Lackpolyisocyanaten sind beispielsweise 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 1-Isocyanato-1-inethyl-4-(3)-isocyanatoinethyl-cyclohexan, 1,3-Diisocyanato-6-methyl-cyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,12-Diisocyanatododecan, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, oder Gemische daraus. Bevorzugte Lackpolyisocyanate sind solche auf Basis von HDI oder IPDI oder Gemischen aus HDI und IPDI.

Die Polyolkomponente b) weist bei 23°C einen Hydroxylgruppengehalt von 10,1 bis 20, vorzugsweise 11 bis 17,5 und besonders bevorzugt von 11 bis 15, Gew.-% und eine Viskosität bei 23°C von 200 bis 20 000, vorzugsweise von 1000 bis 10 000 mPa.s auf. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Komponente b) um Polyacrylatpolyole, welche hergestellt werden durch eine radikalische Polymerisation von

b1) 100 Gew.-Teilen eines Gemischs olefinisch ungesättigter Monomere, welches zumindest zu 5 Gew.-% aus alkoholische Hydroxylgruppen aufweisenden Monomeren besteht,

in Gegenwart von

b2) 20 bis 200 Gew.-Teilen einer Alkoholkomponente, bestehend aus mindestens einem mehrwertigen Alkohol des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 1000,

gegebenenfalls unter Mitverwendung von

b3) 0 bis 100 Gew.-Teilen an cyclischen Verbindungen, die in Gegenwart von alkoholischen Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen als Starter im Sinne einer ringöffnenden Polymerisationsreaktion reagieren können.

Bei den Monomeren b1) handelt es sich um Gemische aus insbesondere einfach olefinisch ungesättigten Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 53 bis 400, vorzugsweise 80 bis 220. Hierzu gehören beispielsweise Acrylsäure- oder Methacrylsäure-alkylester oder -cycloalkylester mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Cycloalkylrest wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, t-Butyl-, die isomeren Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylester der genannten Säuren, Acetoacetoxyethylmethacrylat, Acrylnitril, Vinylether, Methacrylnitril, Vinylacetat, Styrol oder Vinyltoluol und Hydroxyalkylester α,β -ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest, wie 2-Hydroxyethylacrylate, die isomeren, durch Anlagerung von 1 Mol Propylenoxid an 1 Mol Acrylsäure erhaltenen Hydroxypropylacrylate, 2-, 3- und 4-Hydroxybutylacrylate, die isomeren Hydroxyhexylacrylate und die diesen Acrylaten entsprechenden Methacrylate. Ebenfalls geeignet sind mit Ethylen-, Propylen- und/oder Butylenoxid modifizierte bzw. kettenverlängerte hydroxyfunktionelle Monomere eines maximalen Molekulargewichts von 376. Außerdem geeignet sind carboxylgruppenhaltige, ungesättigte Monomere wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure und Halbestere der Malein- und Fumarsäure sowie deren Mischungen oder beliebige Gemische derartiger und anderer Monomere.

Bezogen auf die Gesamtmenge des Gemisches olefinisch ungesättigter Monomere b1) kommen die alkoholischen Hydroxylgruppen tragenden Monomeren in einer Menge von zumindest 5 Gew.-%, bevorzugt zumindest 15 Gew.-%, besonders bevorzugt zumindest 30 Gew.-%, zum Einsatz.

Die Alkoholkomponente b2) besteht aus mindestens einem mehrwertigen Alkohol des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 1000, vorzugsweise 62 bis 286. Bei spielhaft genannt seien Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, Tripropylenglykol, 1,3-Propandiol, 2-Methylpropandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,6-Hexandiol, 2,5-Hexandiol, 2-Ethyl-2-methyl-1,3-propandiol, 3,3-Dimethyl-1,2-butandiol, 2-Methyl-2,4-pentandiol, 2,2-Diethyl-1,3-propandiol, Octandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, Decandiol, Dodecandiol, Hexadecandiol, Octadecandiol, Cyclohexandiol, Glycerin, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan, 1,2,6-Hexantriol oder Mischungen hieraus. Bevorzugt sind Diole oder Mischungen von Diolen, welche bei Raumtemperatur flüssig sind und einen Siedepunkt oberhalb der Polymerisationstemperatur besitzen, wie 1,3-Butandiol oder 2-Ethyl-1,3-hexandiol, ganz besonders bevorzugt 2-Ethyl-1,3-hexandiol oder Mischungen mit diesem Diol. Ebenfalls als Komponente b2) geeignet sind Ethergruppen aufweisende, mehrwertige Alkohole des genannten Molekulargewichtsbereichs, die durch Alkoxylierung von ethergruppenfreien, mehrwertigen Alkoholen der beispielhaft genannten Art unter Verwendung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid in an sich bekannter Weise zugänglich sind.

Bei den gegebenenfalls bei der Herstellung der hydroxyfunktionellen Komponente b) mitzuverwendenden cyclischen Verbindungen b3) handelt es sich um beliebige Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 72 bis 439, die in Gegenwart von alkoholischen Hydroxylgruppen als Starter im Sinne einer ringöffnenden Polymerisationsreaktion reagieren können. Beispiele solcher Verbindungen sind Lactone, wie β -Propiolacton, β -Butyrolacton, γ -Butyrolacton, γ -Valerolacton, Pivalolacton, ϵ -Caprolacton und substituierte Lactone, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Dodecyl- ϵ -caprolacton, Dialkyl-, Trialkyl-, Cydohexyl- ϵ -caprolacton, Phenyl- ϵ -caprolacton, Methoxy- ϵ -caprolacton, Ethoxy- ϵ -caprolacton, außerdem cyclische Carbonate, wie Ethylencarbonat, Propylenecarbonat, Neopentylglykylcarbonat und Epoxide, wie 2-Ethylhexylglycidylether, Phenylglycidylether, Glycidylester der Versäure oder beliebige Gemische derartiger cyclischer Verbindungen. Bevorzugt eingesetzt werden können Lactone, besonders bevorzugt ϵ -Caprolacton.

Bei der Herstellung der Polyacrylatkomponente b) des erfindungsgemäßen Bindemittelgemisches kommen die Komponenten b1), b2) und gegebenenfalls b3) in einem solchen Mengenverhältnis innerhalb der bereits obengenannten Bereiche zum Einsatz, daß der OH-Gehalt der resultierenden Polyacrylatpolyole den bereits oben gemachten Ausführungen entspricht. Vorzugsweise werden pro 100 Gewichtsteile der Komponente b1) 40 bis 140 Gewichtsteile der Komponente b2) und 0 bis 60, insbesondere 10 bis 60 Gewichtsteile der Komponente b3) eingesetzt.

Die Herstellung der Polyacrylatkomponente b) des erfindungsgemäßen Bindemittelgemisches erfolgt durch eine an sich bekannte, beispielsweise in der EP-A 0 580 054 beschriebene, radikalische Polymerisation im

Zulaufverfahren. Im allgemeinen werden mindestens 50 Gew.-% der Komponente b2) und/oder gegebenenfalls mindestens 50 Gew.-% der Komponente b3) im Polymerisationsgefäß vorgelegt und auf Reaktionstemperatur, die bei +80 bis +220°C, vorzugsweise bei +120 bis +190°C liegt, aufgeheizt. Anschließend werden die Monomermischung b1), gegebenenfalls weitere Anteile der Komponenten b2) und b3) und ein Polymerisations-
 5 initiator zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionstemperatur bis zur Beendigung der Umsetzung unter Rühren aufrecht erhalten.

Als Polymerisationsinitiatoren seien beispielhaft Dibenzoylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Dilaurylperoxid, Dicumylperoxid, Didecanylperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat oder Butylperoxybenzoat sowie Azoverbindungen, z. B. 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis-(isobutyronitril), 2,2'-Azobis-(2,3-dimethyl-
 10 butyronitril), 1,1'-Azobis-(1-cyclohexannitril) genannt.

Bei der Herstellung der Polyacrylatkomponente b) des erfindungsgemäßen Bindemittelgemisches können gegebenenfalls molekulargewichtsregelnde Substanzen wie n-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan oder dergleichen in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches mitverwendet werden.

15 Oftmals ist auch die Mitverwendung von Katalysatoren für die ringöffnende Polymerisationsreaktion der Komponenten b3) angezeigt die in Mengen von bis zu 0,8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsansatzes, mitverwendet werden können. Für diesen Zweck geeignet sind beispielsweise Lewis-Säuren oder organische Metallverbindungen wie beispielsweise Bortrifluoridetherat, Tetrabutyltitanat, Zinkchlorid, Zinkacetat, Zinndioctoat, Dibutylzinnoxid und Mischungen hieraus.

20 Die Art und die Gewichtsverhältnisse der Komponenten b1), b2) und gegebenenfalls b3), die Menge des Polymerisationsinitiators und die Polymerisationstemperatur werden im Rahmen der bereits oben gemachten Ausführungen so gewählt, daß die Viskosität der Polyacrylatkomponente b) den oben gemachten Angaben entspricht. Hier, vor- und nachstehend beziehen sich alle Viskositätsangaben im Zusammenhang mit der Komponente b) um die bei 23°C gemäß DIN 53019 in einem Contraves Rotationsviskosimeter ermittelte Viskosität.

25 In den erfindungsgemäßen Bindemittelgemischen können neben der erfindungswesentlichen Polyacrylatkomponente b) auch noch weitere, Hydroxylgruppen aufweisende Bindemittelkomponenten c), beispielsweise die aus der Lacktechnologie bekannten Polyester-, Polycarbonat-, oder Poyletherharze vorliegen. Auch Polyacrylatpolyole, die nicht der Definition der erfindungswesentlichen Komponente b) entsprechen, können als zusätzliche Polyhydroxylkomponente c) oder als Teil einer derartigen zusätzlichen Komponente c) mitverwendet werden.

30 Wie aus der Angabe "bestehend im wesentlichen aus" ersichtlich, enthält das erfindungsgemäße Bindemittelgemisch, falls überhaupt, allenfalls bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten b) und c), an Polyhydroxylverbindungen c). Vorzugsweise liegen in den erfindungsgemäßen Bindemittelgemischen keine weiteren derartigen Polyhydroxylverbindungen c) vor.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden die Komponenten a) und b) und gegebenenfalls c) miteinander in solchen Mengenverhältnissen vermischt, die einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 0,5 : 1 bis 2,0 : 1, vorzugsweise 0,8 : 1 bis 1,5 : 1, entsprechen. Vor, während oder gleichzeitig mit dieser Durchmischung der Einzelkomponenten a), b) und gegebenenfalls c) können gegebenenfalls die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe der Beschichtungstechnologie zugemischt werden. Hierzu gehören beispielsweise Verlaufsmittel, z. B. auf Celluloseester- oder Oligoalkylacrylatbasis, Pigmente und Füllstoffe, viskositätskontrollierende
 40 Zusätze wie Bentonite und Kieselsäureester, Mattierungsmittel wie beispielsweise Kieselsäure, Aluminiumsilikate und hochmolekulare Wachse oder Katalysatoren für die Vernetzungsreaktion, wie beispielsweise Dibutylzinnoxid oder Dimethylbenzylamin.

Die aus den erfindungsgemäßen Bindemittelgemischen und gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffen der beispielhaft genannten Art bestehenden, erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungs- und Vergußmassen eignen sich insbesondere als lösungsmittelfreie, wetterstabile, vergilbungsresistente, harte Beschichtungen im Baubereich, insbesondere für die Balkon-, Dach- und Fußbodenbeschichtung.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken. Alle Angaben in "% " beziehen sich auf das Gewicht.

50 Beispiele

Verwendete Lackpolyisocyanate

A: Isocyanuratgruppen aufweisendes Lackpolyisocyanat auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan mit einem NCO-Gehalt von 21,8% und einer Viskosität von 3 250 mPas (23°C) (®Desmodur N 3300 der Bayer AG, Leverkusen).

B: Biuretgruppen aufweisendes Lackpolyisocyanat auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan mit einem NCO-Gehalt von 23,0% und einer Viskosität von 2 750 mPas (23°C) (®Desmodur N 3200 der Bayer AG, Leverkusen).

60 Beispiele 1—7

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der nachstehend tabellarisch zusammengefaßten Polyacrylatpolyole (Beispiele 1—7)

65 Die Komponenten aus Teil I werden in einem Reaktionsgefäß unter Rühren auf Polymerisationstemperatur erhitzt. Innerhalb von 3 Stunden wird Teil II und parallel dazu innerhalb von 3,5 Stunden Teil III kontinuierlich zudosiert. Nach weiteren 3 Stunden bei gleicher Temperatur wird das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Zusammensetzung der Teile I bis III und die Polymerisationstemperatur sowie der OH-Gehalt und die

Viskosität der Produkte sind in nachstehender Tabelle angegeben.

Beispiel			1	2	3	4	5	6	7 ¹⁾
Teil I	2-Ethyl-1,3-hexandi 1	(g)	935	595	456	456	433		
	Neopentylglykol	(g)			170	153			
	1,3-Butandiol	(g)					170	442	100
	ϵ -Caprolacton	(g)			209	209	252	289	403
Teil II	Methylmethacrylat	(g)						68	
	n-Butylmethacrylat	(g)							150
	2-Ethylhexylacrylat	(g)		323					72
	n-Butylacrylat	(g)	225		250	182	267	238	
	Styrol	(g)	225	340	216	216	207	238	
	2-Hydroxyethylmethacrylat	(g)	258	374	321	406	296	340	
	Hydroxypropylmethacrylat ²⁾	(g)							205
Teil III	Di-tert.-butylperoxid	(g)	57	68	78	78	75	85	60
	Polymerisations-temperatur	(°C)	165	180	165	165	165	165	160
	OH-Gehalt	(%)	14,8	11,0	11,7	11,8	11,2	12,0	5,8
	Viskosität (23°C)	(mPas)	3200	8700	3950	4700	1980	4480	3100

¹⁾ nicht erfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel nach EP-A 0 580 054, Beispiel 9

²⁾ Anlagerungsprodukt von 1 Mol Propylenoxid an 1 Mol Methacrylsäure

Beispiele 8—13

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Bindemittelgemische und deren Verwendung. Die Zusammensetzungen und die Shore-D-Endhärte sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Das Lackpolyisocyanat und das Polyacrylatpolyol werden mit 0,1 Gew.-% Dibutylzinnoxid versetzt und homogen vermischt. Das Bindemittelgemisch wird in einer Schichtdicke von 5 mm auf ein Prüfblech appliziert.

Die Shore-D-Endhärte wird nach 3 Tagen bei 50°C oder nach 14 Tagen bei Raumtemperatur bestimmt. Die Beschichtungen zeigen eine sehr gute Licht-, Wetter- und Verseifungsbeständigkeit.

Beispiel	8	9	10	11	12	13
Lackpolyisocyanat a)	B	A	A	A	B	B
Menge	153 g	124 g	132 g	133 g	116 g	124 g
Polyacrylatpolyol b)	1	2	3	4	5	6
Menge	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
NCO/OH-Äqui- valentverhältnis	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Shore-D-Endhärte	65	61	68	74	55	77

Beispiel 14 (nicht erfindungsgemäß)

65 g des Lackpolyisocyanates A und 100 g des Polyacrylatpolyols aus Beispiel 7 (NCO/OH-Äquivalentverhältnis: 1 : 1) werden mit 0,16 g Dibutylzinnnoxid versetzt und die Komponenten homogen vermischt. Das Bindemittelgemisch wird in einer Schichtdicke von 5 mm auf ein Prüfblech appliziert.

Nach 14 Tagen bei Raumtemperatur zeigt die Beschichtung lediglich eine ausreichende Verseifungsbeständigkeit und eine Shore-D-Endhärte von 22.

Patentansprüche

1. Bindemittelgemisch zur Herstellung von lösemittelfreien, harten Beschichtungen, bestehend im wesentlichen aus

a) einer Polyisocyanat-Komponente mit einem NCO-Gehalt von 10 bis 35 Gew.-%, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat und

b) einer hydroxyfunktionellen, lösemittelfreien Polyacrylatkomponente

in, einem NCO/OR-Äquivalentverhältnis von 0,5 : 1 bis 2,0 : 1 entsprechenden Mengen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyacrylatkomponente b) einen Hydroxylgruppengehalt von 10,1 bis 20 Gew.-% und eine Viskosität bei 23°C von 200 bis 20 000 mPas besitzt.

2. Bindemittelgemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die lösemittelfreie Polyisocyanatkomponente a) eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 6 aufweist und aus mindestens einem Biuret-, Urethan-, Allophanat-, Isocyanurat- und/oder Uretidiongruppen, sowie (cyclo)-aliphatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisendem Polyisocyanat oder aus einem Gemisch mehrerer derartiger Polyisocyanate besteht.

3. Bindemittelgemisch gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die lösemittelfreie Polyacrylatkomponente b) einen Hydroxylgruppengehalt von mehr als 11,0 bis 17,5 Gew.-% und eine Viskosität bei 23°C von 1000 bis 10 000 mPas besitzt.

4. Bindemittelgemisch gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) aus mindestens einem Polyacrylatharz besteht, welches hergestellt wurde durch eine radikalische Polymerisation von

b1) 100 Gew.-Teilen eines Gemischs olefinisch ungesättigter Monomerer, welches zumindest zu 5 Gew.-% aus alkoholische Hydroxylgruppen aufweisenden Monomeren besteht,

in Gegenwart von

b2) 20 bis 200 Gew.-Teilen einer Alkoholkomponente, bestehend aus mindestens einem mehrwertigen Alkohol des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 1000,

gegebenenfalls unter Mitverwendung von

b3) 0 bis 100 Gew.-Teilen an cyclischen Verbindungen, die in Gegenwart von alkoholischen Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen als Starter im Sinne einer ringöffnenden Polymerisationsreaktion reagieren können.

5. Bindemittelgemisch gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholkomponente b2) ein Diol oder eine Diolmischung darstellt, die bei Raumtemperatur flüssig ist und einen Siedepunkt oberhalb der Polymerisationstemperatur aufweist.

6. Bindemittelgemisch gemäß Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholkomponente b2) zu mindestens 65 Gew.-% aus 2-Ethyl-1,3-hexandi 1 besteht.

7. Verwendung der Bindemittelgemische gemäß Anspruch 1 bis 6, in lösemittelfreien Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungs- und Vergußmass n.